

09/889406
T/JP00/07386

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

23.10.00
JP00/7386

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

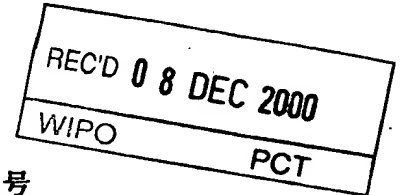
1999年11月17日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第327424号

出 願 人
Applicant (s):

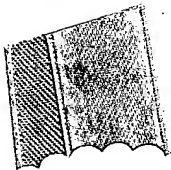
科学技術振興事業団



EU.

PRIORITY
DOCUMENT

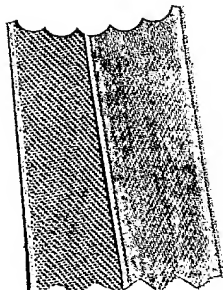
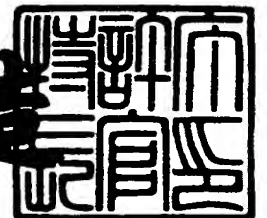
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3097025

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP99395-NT

【提出日】 平成11年11月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 31/02

【発明の名称】 高分子担持ルイス酸触媒

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区猿樂町 1 - 6 - 6 - 7 0 2

【氏名】 小林 修

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子担持ルイス酸触媒

【特許請求の範囲】

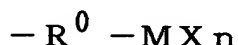
【請求項 1】 一般式



(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 2】 請求項 1 のルイス酸触媒であって、一般式

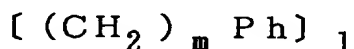


(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示し、 R^0 は、 SO_3 または SO_4 基を示す)

で表わされるルイス酸結合基が、スペーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 3】 スペーサー分子鎖は、炭化水素基である請求項 2 の高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 4】 スペーサー分子鎖は、一般式



(Phは、フェニル基を示し、m、l は、各々、1 以上の整数を示す)

で表わされる請求項 3 の高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 5】 高分子鎖は、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とするものである請求項 1 ないし 4 のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 6】 多価元素 (M) は、ランタノイド元素である請求項 1 ないし 5 のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかの高分子担持ルイス酸触媒を用いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性触媒中において行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【請求項 8】 炭素-炭素結合の形成をともなう請求項 7 の有機合成反応方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高分子担持ルイス酸触媒に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、有機溶媒を使用することなく、水媒体中において高い反応活性を有し、しかも調製とともに、回収が容易で再利用性にも優れた、新しい高分子担持ルイス酸触媒とこれを用いた有機合成反応方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来より有害な有機溶媒を使用することなしに、水媒体中で有機合成を行うことが産業上の大きな課題になっている。

【0003】

これまでに、有機溶媒を含有する水性媒体中において反応を行うことが提案されてはいるが、いずれの場合も実用的なものでない。水媒体中での反応においては、有機化合物が水に溶解しないことがその大きな要因の一つになっているものと考えられる。

【0004】

そこで、このような問題に対処するものとして、この出願の発明者らは、たとえば、スカンジウム、トリス（ドデシル スルフェート）やスカンジウム トリス（ドデシルスルホネート）等からなるルイス酸－界面活性剤結合触媒を開発した（Kobayasi, S.; Wakabayashi, T. Tetrahedron Lett. 1998, 39, 5389; Kobayasi, S. Chem. Lett. 1991, 2187.; Kobayashi, S.; Nagayama, S.; Busujima, T. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8287.）。

【0005】

この触媒を用いることにより、有機化合物は水中ですみやかにコロイド的に分散し、有機溶媒を使用しなくとも、たとえばシリルエノールエーテル類とアルデヒド類とのアルドール縮合反応が円滑に進行することが可能とされている。

【0006】

しかしながら、このような大きな改善が可能とされたものの、上記の触媒の場合には、水媒体中からの回収に時間がかかり、必ずしも容易ではないという課題があった。

【0007】

この出願の発明は、以上のとおりの課題を解決するためになされたものであって、発明者らによって提案された水媒体中での有機合成反応を可能とするルイス酸触媒についての検討を踏まえ、水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、一般式

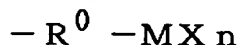


(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

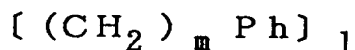
【0009】

また、この出願の発明は、上記触媒について、第2には、上記ルイス酸触媒であって、一般式



(Mは、多価金属元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示し、 R^0 は、 SO_3 または SO_4 基を示す)

で表わされるルイス酸結合基が、スパーサー分子鎖を介して高分子鎖に結合担持されていることを特徴とする高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第3には、スパーサー分子鎖は、炭化水素基である高分子担持ルイス酸触媒を、第4には、スパーサー分子鎖は、一般式



(Ph は、フェニル基を示し、m、l は、各々、1 以上の整数を示す)
で表わされる高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

【0010】

そして、この出願の発明は、第5には、高分子鎖は、芳香族付加重合モノマーの付加重合体を主とするものである上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供し、第6には、多価元素(M)は、ランタノイド元素である上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を提供する。

【0011】

さらにこの出願の発明は、第7には、上記いずれかの高分子担持ルイス酸触媒を用いる有機合成反応方法であって、反応を水または水性触媒中において行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第8には、炭素-炭素結合の形成をとまう有機合成反応方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0013】

この出願の発明のルイス酸触媒においては、上記のとおり一般式 MX_n で表わされるルイス酸基を高分子鎖に結合しているが、この場合のルイス酸基を構成する多価元素(M)としては、従来よりルイス酸を構成するものとして知られているものをはじめ各種のものであってよい。たとえば、Al, B, Ti, Zr, Sn, Zn, Ga, Bi, Sb, Si, Cd, V, Mo, W, Mn, Fe, Cu, Co, Pb, Ni, Ag, ランタノイド元素等の各種のものが例示される。なかでもこの発明においては、スカンジウム(Sc)、イッテルビウム(Yb)、ランタン(La)等のランタノイド元素が好適なものの一種として挙げられる。

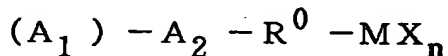
【0014】

アニオン基(X)についても従来と同様のものをはじめ各種であってよい。たとえばハロゲン原子、有機酸基等であり、有機酸基としては、たとえばトリフルオロメタンスルホネート(OT_f)等のスルホン酸基やリン酸基等も含まれる。

【0015】

この発明では、以上のようなルイス酸基は、 SO_3 （スルホン酸）基や SO_4 （硫酸）基を介して高分子膜に結合されて担持されている。

この結合担持においては、高分子鎖の種類や分子構造において、 SO_3 あるいは SO_4 基を介して直接的にルイス酸基が結合していてもよいし、あるいはスペーサー分子鎖を介して SO_3 あるいは SO_4 基が結合するようにしてもよい。すなわち、一般式として表わすと、



（ R^0 は SO_3 または SO_4 基であり、 A_1 は高分子鎖を示し、 A_2 はスペーサー分子鎖である。）

$\text{A}_2 - \text{R}^0 - \text{MX}_n$ の部分が、所望の数だけ高分子鎖に結合した状態として構成されてよいのである。このスペーサー分子鎖は、触媒としての親水性の度合や製造あるいは触媒活性等の点を考慮して構成されてよい。

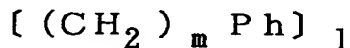
【0016】

スペーサー分子鎖は、代表的には炭化水素基を例示することができる。シクロアルキル基やアリール基を含むこともできる。

これらの炭化水素基は適宜な置換基を有していても良い。

【0017】

またより具体的には、一般式



で表わされるもの等として例示することができる。ここで、たとえば $m=1\sim7$ 、 $l=1\sim3$ である。

【0018】

ルイス酸基が結合担持される高分子鎖は、各種のものであってよいが、製造、取扱い等の観点からは、付加重合モノマーの付加重合体を主とするものが好適なものの一例として挙げられる。なかでも、芳香族付加重合モノマー、たとえばスチレン、 α -メチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0019】

いずれの場合でも、この発明における高分子鎖は水もしくは水性媒体中におい

て溶解することのない固体状物質である。

以上のようなこの発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえば、高分子鎖、あるいはスパーサー分子鎖を有する高分子鎖物質に対して、ルイス酸基を SO_3 、 SO_4 基を介して結合反応させることにより製造することができる。この場合、あらかじめ SO_3 、 SO_4 基を高分子鎖物質に結合させ、ついでルイス酸基を SO_3 、 SO_4 基に結合させてもよいし、 SO_3 、 SO_4 基を持つルイス酸基を結合反応させるようにしてもよい。もちろん、これに限定されることなく、各種の方法で、高分子鎖にルイス酸基が結合されたこの発明の高分子担持ルイス酸触媒が調製されてよい。

【0020】

そして、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、ルイス酸による触媒作用として各種の有機合成反応に用いることができる。この際の特徴は、水媒体、つまり水のみを反応媒体として使用することができることである。もちろん、有機溶媒との混合による水性媒体、たとえばアルコール類や THF、あるいはその他の親水性、ないしは極性溶媒との混合としての水性溶媒を使用してもよいが、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の最大の特徴は、水のみを反応媒体として使用し、しかも高い反応活性が得られ、かつ、固体高分子に担持されていることによって回収が極めて容易で、さらに再利用においても高い反応活性が得られるということにある。

【0021】

ルイス酸触媒作用としては、この発明の高分子担持ルイス酸触媒は、たとえばアルキル化反応、アリル化反応、アルドール型反応、ディールス・アルダー反応、ストレッカー型反応等の触媒として有効に使用することができる。いずれの場合も、反応媒体は水もしくは水性媒体であってよい。

【0022】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明についてその実施の形態を説明する。

【0023】

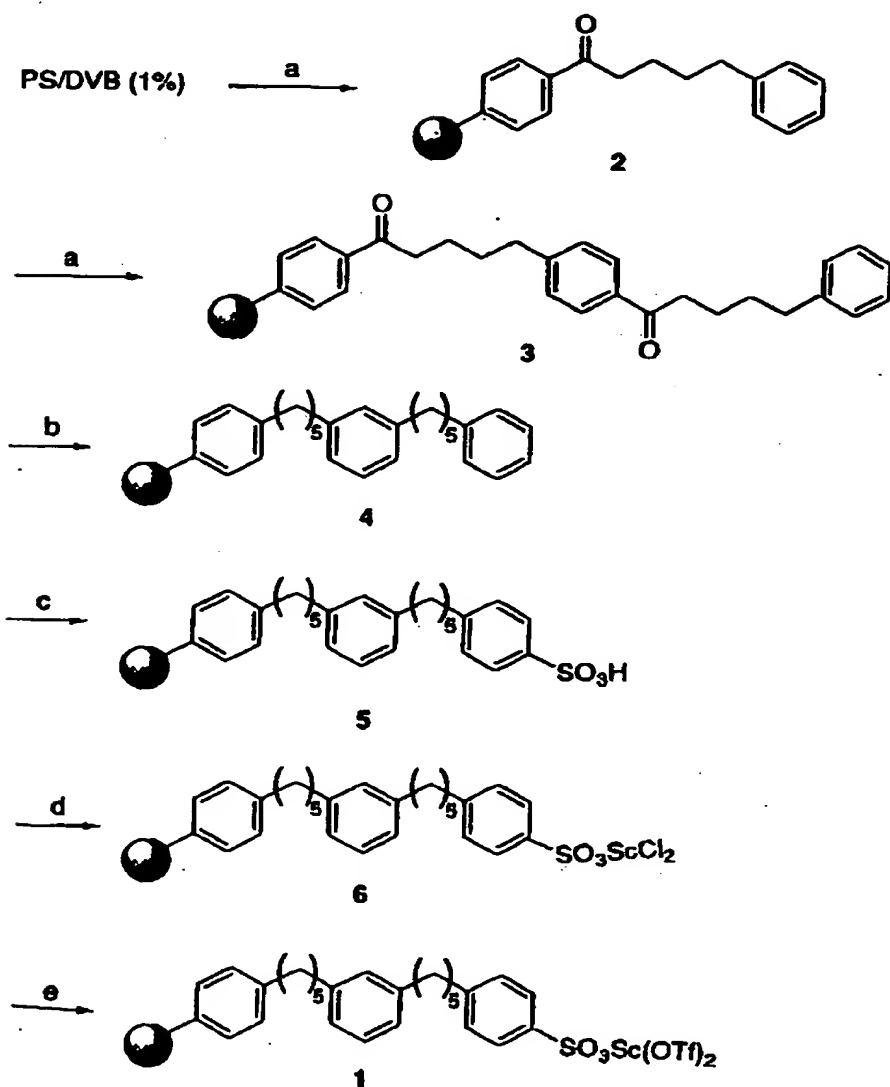
【実施例】

<実施例 1>

次の反応式に従って、この発明の高分子担持ルイス酸触媒の一種としての高分子担持スカンジウム触媒 (1) を調製した。

【0024】

【化 1】



【0025】

(a) すなわち、まず、1% DVB (ジビニルベンゼン) により架橋させたポリスチレン (5.0 g) を、 AlCl_3 (3.2 g, 24 mmol) の存在下に

、5-フェニル吉草酸クロリド： $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ (4.7 g, 24 mmol) と、 CS_2 (100 ml) 中において室温で24時間反応させた。

【0026】

1N HCl (300 ml) を添加し、12時間同温度において攪拌した。その後、濾別し、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄し、減圧乾燥してケトン反応生成物(2)を得た。

【0027】

物性値は次のとおりである。

【0028】

【表1】

2: ^{13}C SR-MAS

NMR (CDCl_3) δ 24.1, 31.1, 35.8, 40.6, 125.7, 128.3, 128.6, 135.1, 142.2, 145.23, 199.8; IR (neat) 1679 cm^{-1} .

【0029】

次いで、このケトン反応生成物(2)を、5-フェニル吉草酸クロリド (4.7 g, 24 mmol) と、 AlCl_3 (3.2 g, 24 mmol) の存在下に、 CS_2 (100 ml) 中において、環流条件下で24時間反応させた。室温に冷却後、1N HCl (300 ml) を添加し、12時間攪拌した。濾別後に、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄し、減圧乾燥して、ジケトン生成物(3)を得た。

【0030】

このものの物性値は次のとおりである。

【0031】

【表 2】

3: ^{13}C SR-MAS NMR (CDCl_3) δ 24.0, 30.6, 31.1,

35.8, 38.1, 40.4, 125.7, 127.9, 128.3, 134.9, 142.2, 145.2, 199.7, 199.8; IR (neat) 1679 cm^{-1} .

【0032】

(b) ジケトン生成物 (3) を、エーテル (100 ml) 中において、環流条件下に 12 時間、 AlCl_3 (6.4 g, 48 mmol) - LAH (1.9 g, 4.8 mmol) で反応処理した。

【0033】

0℃に冷却後、1N HCl (300 ml) を添加し、12 時間攪拌した。濾別後、 H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$, THF により洗浄し、減圧乾燥して、還元生成物 (4) を得た。

【0034】

物性値は次のとおりである。

【0035】

【表 3】

4: ^{13}C SR-MAS NMR

(CDCl_3) δ 24.8, 29.0, 31.3, 35.5, 35.9, 40.4, 125.7, 128.2, 139.9, 142.7, 145.5.

【0036】

(c) 還元生成物 (4) (1.5 g) を、ジクロロメタン (25 ml) 中において、クロロスルホン₃ : ClSO_3H (0.47 g, 4.0 mmol) と、0℃の温度において 12 時間反応させた。次いで、酢酸 (25 ml) を加え、スルホン化反応を停止させた。

【0037】

反応混合物を濾別後、 H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄し、減圧乾燥して、スルホン酸生成物(5)を得た。このものは、酸-塩基滴定によって、 1.29 mmol/g の担持量であることが確認された。

【0038】

物性値は、 $\text{IR}(\text{meat}) 1679\text{ cm}^{-1}$ であった。

(d) スルホン酸生成物(5) (1.0 g)を塩化スカンジウム $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (370.1 mg)と、アセトニトリル (10 ml)中で、環流条件下に24時間反応させた。

【0039】

室温に冷却後、アセトニトリル (10 ml)を添加し、濾別し、アセトニトリルで洗浄後減圧乾燥してスカンジウム結合生成物(6)を得た。

(e) このスカンジウム結合生成物(6)を、トリフルオロメタンスルホン酸 TfOH (186.7 mg , 1.24 mmol)と、ジクロロメタン (10 ml)中において、室温で12時間反応させた。

【0040】

H_2O (10 ml)を添加し、濾別し、次いで H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$ 、 THF 、 Et_2O により洗浄した後に減圧乾燥して高分子担持スカンジウム触媒(1)を得た。

【0041】

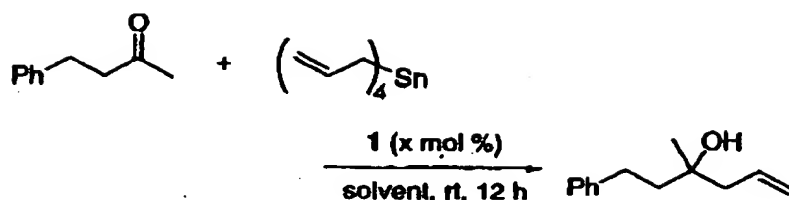
元素分析により、0.6%のスカンジウムが検出確認された。

<実施例2>

実施例1により得られた触媒(1)を用いて、次の反応式に従って、4-フェニル-2-ブタノンのテトラアシルスズによるアリル化反応を行った。

【0042】

【化 2】



【0 0 4 3】

反応は、水をはじめとする各種媒体中において、室温で12時間行った。反応では、4-フェニル-2-ブタノン（0.4 mmol）とテトラアリスズ（0.2 mmol）とが所定量の触媒（1）とともに使用されている。溶媒は3 ml が使用されている。反応の結果を表4に示した。

【0 0 4 4】

【表 4】

Examination of Reaction Conditions ^a			
Entry	Solvent	Catalyst/x mol % ^b	Yield/%
1	H ₂ O	3.2	92 (93, ^c 90 ^d)
2	H ₂ O	1.6	95 (90, ^e 92 ^f)
3	H ₂ O	0.8	84
4	CH ₂ Cl ₂	3.2	38
5	CH ₃ CN	3.2	15
6	benzene	3.2	28
7	EtOH	3.2	20
8	DMF	3.2	trace

^a1.29 mmol/g of 5 was used unless otherwise noted.

^bDetermined by elementary analysis of scandium included in 1. ^c2nd use. ^d3rd use. ^e0.52 mmol/g of 5 was used. ^f2.46 mmol/g of 5 was used.

【0 0 4 5】

水を反応媒体として3.2 mmol %の高分子担持スカンジウム触媒（1）を用

いての反応(Entry 1)では、92%の高い収率でホモアリルアルコール化合物が得られていることがわかる。一方、有機溶媒を用いた反応(Entry 4~8)においては反応収率が低いことがわかる。

【0046】

また、Entry 1において、回収後の2度目の触媒(1)の使用時、さらには3度目の使用時においても、それぞれ93%、90%という高い反応収率が得られていることがわかる。なお、触媒(1)の回収は、濾別だけの操作によって極めて容易に行われている。

【0047】

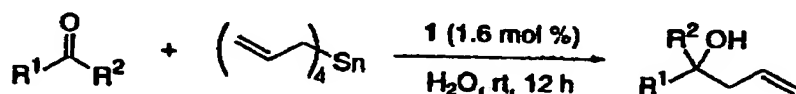
また、Entry 2においては、1.6 mol %の触媒(1)の使用によって95%の高い収率が得られてもいる。

<実施例3>

実施例2と同様して、各種のアルデヒド化合物もしくはケトン化合物のアリル化反応を、次の反応式に沿って、水媒体中において行った。

【0048】

【化3】



【0049】

反応には、前記触媒(1)が、1.6 mol %使用され、室温で、12時間の反応が行われた。その結果を表5に示した。いずれの場合も高い反応収率が得られていることがわかる。

【0050】

【表 5】

Polymer Scandium 1-Catalyzed Allylation Reactions			
Entry	R ¹	R ²	Yield/%
1	Ph	H	82
2	Ph(CH ₂) ₂	H	quant
3	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	72
4	(<i>E</i>)-PhCH=CH	H	99
5	2-pyridyl	H	83
6	PhCO	H ^a	90 ^b
7	Ph(CH ₂) ₂	Me	quant
8	(<i>E</i>)-PhCH=CH	Me	91
9	Ph	CO ₂ Et	90

^aMonohydrate. ^bDiallylated adduct was obtained.

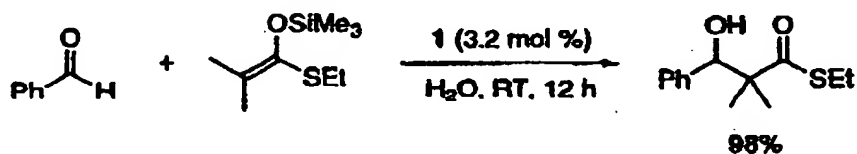
【0051】

<実施例 4>

3. 2 mmol % の前記の高分子担持スカンジウム触媒 (1) を用いて、次の反応式に従って、5 ml の水媒体中において、ベンズアルデヒドを、1-エチルチオ-1-トリメチルシロキシー-2-メチルプロパンと、室温において 12 時間反応させた。

【0052】

【化 4】



【0053】

その結果、98%という高い反応収率で、対応するアルドール型反応生成物を

得た。

触媒 (1) の使用量を 1.6 mol % とした場合の収率は 77 % であった。

【0054】

生成物の S-エチル 3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル-3-フェニルプロパンチオエートの物性値は次のとおりであった。

【0055】

【表 6】

S-Ethyl 3-hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropanethioate: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.05 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.18 (t, 3H, 7.4 Hz), 2.81 (q, 2H, 7.4 Hz), 2.90 (br, 1H), 4.87 (s, 1H), 7.19-7.25 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 14.4, 20.0, 23.3, 23.6, 54.3, 78.9, 127.7, 127.8, 139.9, 207.9.

【0056】

<実施例 5>

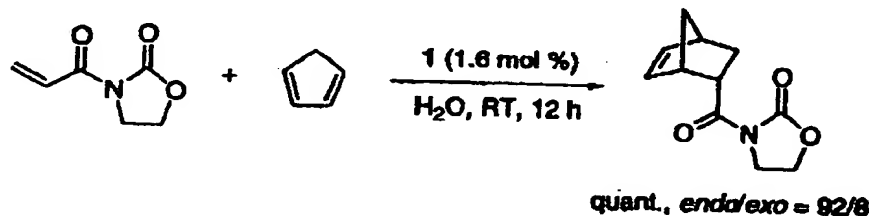
実施例 1 と同様の方法によって、スカンジウムをイッテルビウム (Yb) に代えた高分子担持イッテルビウム触媒を調製し、このものを実施例 4 と同様の反応に使用した。ほぼ実施例 4 と同様の反応成績を得ることができた。

<実施例 6>

前記の触媒 (1) の 1.6 mol % を用いて、水媒体中において、次の反応式に従って、3-アクロキシ-1,3-オキサゾリジン-2-オンとシクロペンタジエンとのディールス-アルダー反応を室温で 12 時間行った。

【0057】

【化 5】



【0058】

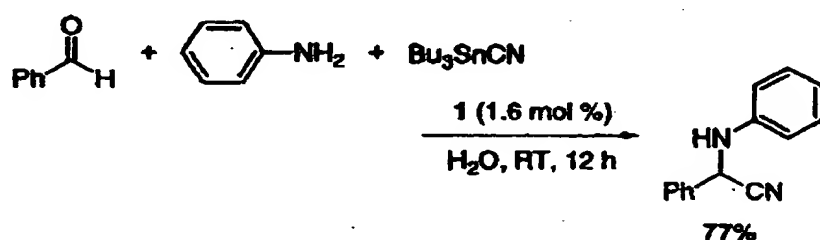
反応生成物としての付加体；3-(ビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-5-エン-2-イル-1, 3-オキサゾリジン-2-オンを定量的に得た (endo/exo = 92/8)。

＜実施例7＞

前記の触媒(1)の1.6mol%を用いて、水媒体中において、次の反応式に従って、ベンズアルデヒド、アニリン、およびトリブチルスズシアニドによるストレッカー(strecker)型反応を行った。反応は、室温において12時間行った。

【0059】

【化6】



【0060】

対応するα-アミノニトリル；1-フェニル-1-フェニルアミノニトリルを77%の反応収率で得た。このものの物性値は次のとおりであった。

【0061】

【表7】

1-Phenyl-1-phenylaminonitrile : ¹H NMR (CDCl₃) δ 4.20 (d, 1H, J = 9.23 Hz), 5.61 (d, 1H, J = 9.24 Hz), 6.75-6.78 (m, 2H), 6.88-7.00 (m, 2H), 7.22-7.36 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 46.04, 104.5, 114.5, 117.5, 126.7, 127.1, 127.2, 129.5, 136.7, 144.0.

【0062】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、水媒体中で高い反応活

性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス₃ 触媒とこれを用いた有機合成反応方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水媒体中で高い反応活性を示し、しかも回収が容易で、再利用性にも優れている新しいルイス酸触媒を提供する。

【解決手段】 一般式



(Mは、多価元素を示し、Xは、アニオン基を示し、nは、Mの原子価に対応する整数を示す)

で表わされるルイス酸基が、 SO_3 または SO_4 基を介して高分子膜に結合担持されている高分子担持ルイス酸触媒とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3960-20800]

1. 変更年月日 1998年~2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名 科学技術振興事業団